

Study on Adsorption Properties of Water-soluble Dye on MCM-22 Zeolite

Chunhua DING, Fan ZENG, Ruan CHI

School of Chemical Engineering & Pharmacology, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education Hubei Key Lab of Novel Reactor & Green Chemical Technology, Wuhan, 430073, China
Email: ding-chh@163.com

Abstract: The adsorption properties of methyl orange (MO) and methylene blue (MB) on MCM-22 zeolite were studied. The influence of contact time, adsorbent dosage, initial concentration of the adsorbate, pH, and re-use times on adsorption were investigated. The results showed that both MO and MB were adsorbed on MCM-22 quite well. When the MCM-22 dosage was 0.03 g, initial concentration was $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, contact time was 60 min, and pH was around 3, the optimal adsorption of MO was 95%; when the MCM-22 dosage was 0.03 g, the initial concentration was $4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, contact time was 60 min, and pH was around 11, the optimal adsorption of MB reached to 98%.

Keywords: dye; MCM-22; adsorption; methyl orange; methylene blue

MCM-22 分子筛对水溶性染料的吸附性能研究

丁春华, 曾帆, 池汝安

武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北, 武汉, 430073
Email: ding-chh@163.com

摘要: 本文研究了 MCM-22 分子筛对甲基橙和亚甲基蓝的吸附性能, 考察了吸附时间、吸附剂用量、染料初始浓度、溶液 pH、离子浓度及重复利用次数等对 MCM-22 分子筛吸附性能的影响。结果表明 MCM-22 分子筛对甲基橙和亚甲基蓝均有较好的吸附效果。当 MCM-22 质量为 0.03 g, 甲基橙浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附时间 60 min, 初始溶液 pH 为 3 左右时, 吸附效果最佳, 吸附率可达 95%; 当 MCM-22 质量为 0.03 g, 亚甲基蓝浓度为 $4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附时间 60 min, 初始溶液 pH 为 11 左右时, 吸附效果最佳, 吸附率可达 98%。

关键词: 染料; MCM-22; 吸附; 甲基橙; 亚甲基蓝

1 引言

合成染料因具有复杂的芳环结构, 性质稳定, 难以生物降解^[1, 2]。通常采用肥皂、水、阳光及氧化剂均不能使染料褪色, 常规的市政水处理方法对染料废水几乎不起作用, 所以必需采用特殊的染料废水处理办法。传统的染料废水处理办法有化学法、物理法和生物法。

吸附法是上个世纪 70 年代以来工业废水处理中广泛应用的办法, 该办法在去除对传统办法而言非常稳定的污染物时表现出优越的性能^[3, 4]。最常采用的吸附剂

为活性炭。MCM-22 分子筛具有独特的孔道体系, 拥有超笼结构, 其十二元环孔穴是一种重要的吸附位和交换位, 可以为较大分子(不能通过十元环孔口)提供很好的吸附反应位^[5]。因此可以预见, MCM-22 分子筛对有机染料将有很好的吸附作用^[6, 7]。而且, MCM-22 分子筛具有良好的热稳定性, 使其吸附的有机染料易于通过焙烧去除, 便于进行再生。

2 实验部分

2.1 主要试剂

实验所用甲基橙、亚甲基蓝、 NaHCO_3 、二水氯

基金项目: 武汉工程大学青年基金项目(Q201001)

化钙和 NaCl 均为分析纯，所用 MCM-22 分子筛为实验室自制，其制备过程见文献^[8]。

2.2 实验方法

取一定质量的 MCM-22 于 10 mL 离心管中，加入 5 mL 不同浓度的染料溶液，振荡一定时间后，离心分离，取上层清液，在分光光度计上测量并计算其中染料的浓度，并计算 MCM-22 的吸附量和吸附率。

紫外-可见光谱在日本岛津公司的 UV-2450 上进行，在该染料的最大吸收波长处测出样品的吸光值，通过测定溶液的吸光值测定染料的浓度。

3 结果与讨论

3.1 吸附时间的影响

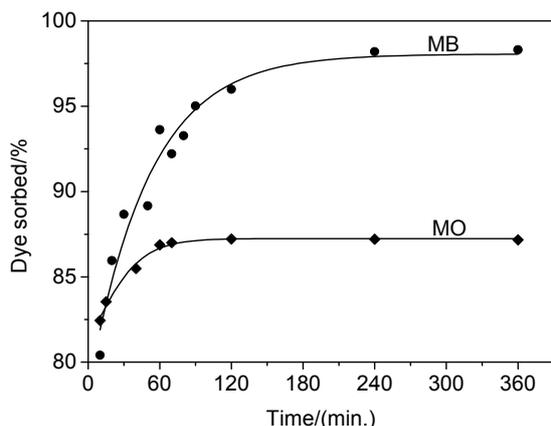


Figure 1. The effect of contact time on adsorption
图 1. 吸附时间的影响

考察了吸附时间对 MCM-22 吸附甲基橙和亚甲基蓝的影响，将质量为 0.03 g 的 MCM-22 分子筛粉末分别置于浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲基橙和浓度为 $4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液中，溶液用量为每次 5 mL，振荡吸附。吸附不同时间后进行离心分离，取上层清液进行分析计算，其结果如图 1 所示。

由图中可见，MCM-22 对两种染料的吸附均在前 60 min 较快，继续延长吸附时间，吸附率变化不大。因此，选取 60 min 作为最佳吸附时间。同时也可以看出 MCM-22 对亚甲基蓝的吸附能力更强。

3.2 吸附剂用量的影响

取不同质量的 MCM-22 分子筛粉末分别置于浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲基橙和浓度为 $4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的亚

甲基蓝溶液中，溶液用量为每次 5 mL，振荡吸附 60 min。取上层清液进行分析计算，其结果如图 2 所示。

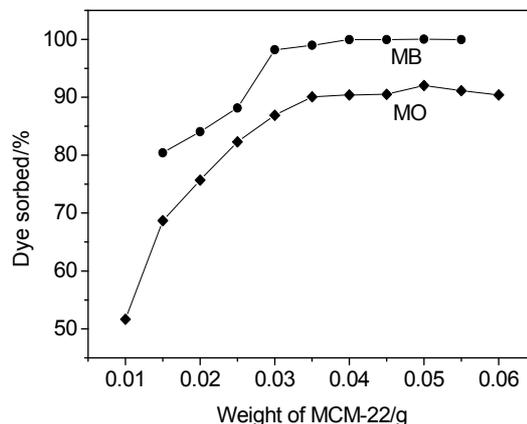


Figure 2. Dosage of MCM-22 on adsorption
图 2. MCM-22 用量对吸附的影响

从图中可见，随着吸附剂用量的增加，吸附率增加，当吸附剂用量达到 0.03 g 后，再增加吸附剂用量，吸附率增幅不大，因此选用 0.03 g 作为 MCM-22 分子筛的最佳用量。

3.3 染料初始浓度的影响

分别考察了甲基橙和亚甲基蓝初始浓度对 MCM-22 分子筛吸附性能的影响，结果分别如图 3 和 4 所示。由图可以看出，随着染料初始浓度的增加，吸附率降低，单位吸附量增加。综合考虑吸附量和单位吸附的变化，实验过程中选择的最佳浓度分别为：甲基橙 $1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，亚甲基蓝 $4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

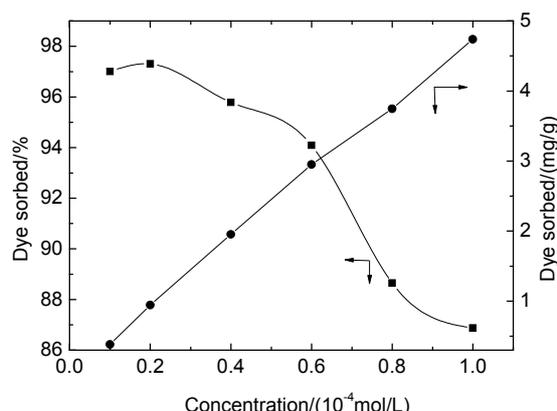


Figure 3. Effects of initial methyl orange concentration on adsorption
图 3. 甲基橙初始浓度对 H-MCM-22 吸附的影响

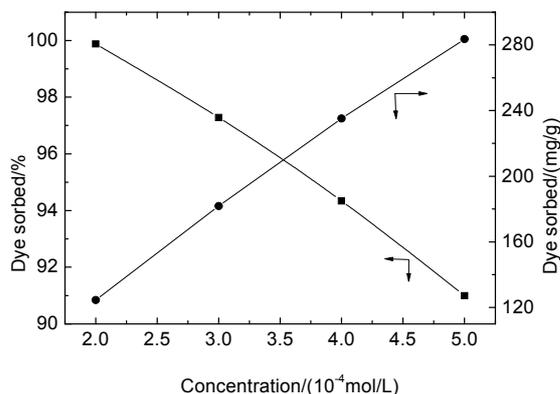


Figure 4. Effects of initial methyl methylene blue concentration on adsorption

图 4. 亚甲基蓝初始浓度对 H-MCM-22 吸附的影响

3.4 溶液 pH 值的影响

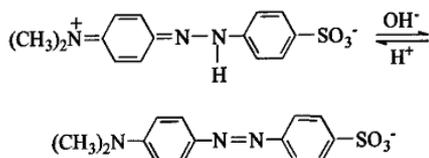
将质量为 0.03 g 的 MCM-22 分子筛粉末分别置于浓度为 1×10^{-4} mol·L⁻¹ 的甲基橙和浓度为 4×10^{-4} mol·L⁻¹ 的亚甲基蓝溶液中, 溶液用量为每次 5 mL, 振荡吸附 60 min, 考察 pH 值对吸附的影响。结果如图 5 所示。可见, 随着 pH 值的升高, MCM-22 对甲基橙的吸附率下降, 而对甲基蓝的吸附率稍有上升。

MCM-22 分子筛表面所形成的水合氧化物随 pH 值的变化有如下的关系:

酸性溶液中: $\text{MOH} + \text{H}^+ = \text{MOH}^{2+}$ 质子化表面

碱性溶液中: $\text{MOH} + \text{OH}^- = \text{MO}^- + \text{H}_2\text{O}$ 脱质子化表面

而甲基橙的酸式结构与碱式结构不同, 下式是甲基橙的酸式和碱式结构:



在酸性环境下, 甲基橙呈醌式结构, 其分子的磺酸根端带负电, 可与 MOH^{2+} 形成化学键, 在一定程度上促进了甲基橙的吸附, 而碱性环境下甲基橙带负电, 与 MO^- 相排斥, 阻碍了甲基橙的吸附。而对于甲基蓝, 由于其带正电荷, 当 pH 较高时, 沸石表面带负电荷, 因此, 提高 pH 值对甲基蓝的吸附有利, 最佳 pH 在 11 左右。

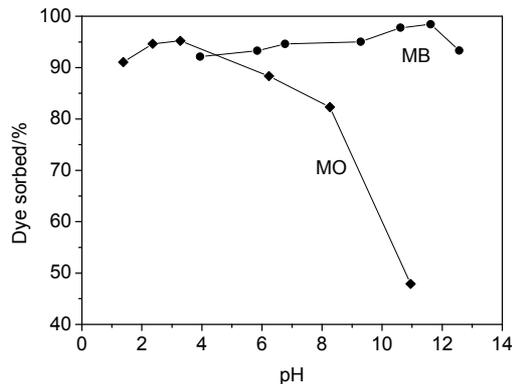


Figure 5. Effect of initial pH on adsorption

图 5. 初始 pH 值对吸附的影响

3.5 MCM-22 的重复利用性能

H-MCM-22 具有很好的热稳定性, 研究表明, 在 800 °C 以下焙烧, 其结构和晶型都不会发生明显的改变。吸附在 H-MCM-22 上的有机染料可在高温下分解, 因此可采用高温焙烧的方法对吸附染料后的 MCM-22 分子筛进行再生。

重复利用结果于图 6 所示, 表明 MCM-22 具有良好的再生性能。

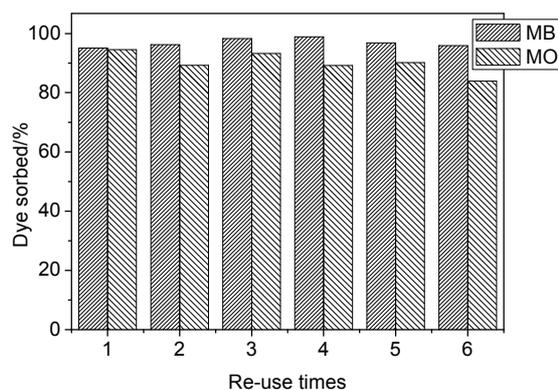


Figure 6. Re-use times of H-MCM-22

图 6. H-MCM-22 的重复利用性能

4 结论

MCM-22 对甲基橙和亚甲基蓝均具有良好的吸附性能, 重复利用性能良好。当 H-MCM-22 质量为 0.03 g, 甲基橙浓度为 1×10^{-4} mol·L⁻¹, 吸附时间 60 min 时, 初始溶液 pH 为 3 左右, 吸附率可达 95%。当

H-MCM-22 质量为 0.03 g, 亚甲基蓝浓度为 4×10^{-4} mol·L⁻¹, 吸附时间 60 min 时, 初始溶液 pH 为 11 左右, 吸附率可达 98%。

References (参考文献)

- [1] Nigam P., Armour G., Banat I. M., Singh D.. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues [J]. *Bioresour.Technol*, 2000, 72: 219-226.
- [2] Namasivayam C., Kavitha D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste [J]. *Dyes Pigments*, 2002: 47-58.
- [3] Rana S., Misra R.D.K.. The Anti-Microbial Activity of Titania-Nickel Ferrite Composite Nanoparticles [J]. *Surface Engineering*, 2005, 12: 65-69.
- [4] Low K. S., Lee C. K., Tan K. K.. Biosorption of basic dye by water hyacinth roots[J]. *Bioresour. Technol*, 1995, 52: 79-83.
- [5] Corma A., Corell C., Perezpariente J., et al. Adsorption and catalytic properties of MCM-22: The influence of zeolite structure [J]. *Zeolites*, 1996, 16(1): 7-14.
- [6] Ravishankar R. Characterization and catalytic properties of zeolite MCM-22 [J]. *Microporous Materials*, 1995, 4(1): 83-93.
- [7] Leonowicz M. E., Lawton J. A., Lawton S. L., et al. MCM-22: A molecular sieve with two independent multidimensional channel systems [J]. *Science*, 1994, 264 (5167): 1910-1913.
- [8] Ding C. H., Wang X. S., Guo X. W.. Effect of hydrothermal treatment of MCM-22 catalyst on the acidity, pore structure and alkylation properties of toluene with ethanol [J]. *Chemical journal of chinese universities*. 2007, 5(28): 922-927.